

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-080995

(43)Date of publication of application : 27.03.2001

(51)Int.Cl.

C30B 29/32
B41J 2/16
C04B 35/49
H01B 3/12
H01L 27/10
H01L 27/108
H01L 21/8242
H01L 41/09

(21)Application number : 11-253480

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 07.09.1999

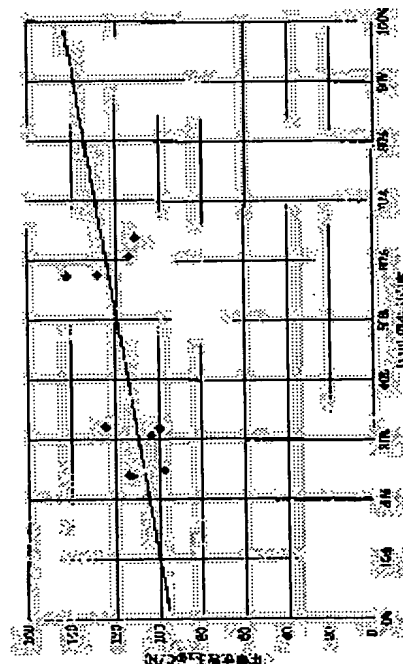
(72)Inventor : SHIMADA KATSUTO
NISHIWAKI MANABU
MURAI MASAMI

(54) FERROELECTRIC ELEMENT, NON-VOLATILE FERROELECTRIC MEMORY ELEMENT, INK JET TYPE RECORDING HEAD AND ITS PRODUCTION AS WELL AS INK JET PRINTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ferroelectric element which exhibits high-frequency response and is drivable at a high speed.

SOLUTION: The ferroelectric element has a ferroelectric film held between an upper electrode and a lower electrode. The crystal of the ferroelectric film is a pseudo cubic crystal system or a crystal system in which at least two among the pseudo cubic crystal system, a rhombohedral system or pyramidal quadratic system co-exist and the crystal face parallel to the lower electrode preferentially orients to a (110) face bearing. Since the driving of the ferroelectric element is not accompanied by the rotation of domains by such constitution, the high-speed driving is made possible and the element is capable of exhibiting the high-frequency response.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the ferroelectric component characterized by the crystal face parallel to said lower electrode where the crystal of said ferroelectric film is false cubic system in the ferroelectric component equipped with the ferroelectric film inserted into an up electrode and a lower electrode, or at least two of false cubic system, a rhombohedral system, or tetragonal system are intermingled, and which is crystal system carrying out priority orientation to field (110) bearing.

[Claim 2] The ferroelectric component according to claim 1 characterized by being the thin film with which said ferroelectric film grew epitaxially in the field (110) bearing.

[Claim 3] Said ferroelectric film is a ferroelectric component according to claim 1 or 2 characterized by having the perovskite crystal structure of ABO₃ mold.

[Claim 4] Said ferroelectric film is a ferroelectric component given in any or the 1st term among claim 1 characterized by being the thin film which uses titanate-acid lead zirconate as a principal component thru/or claim 3.

[Claim 5] The ink jet type recording head equipped with the delivery which arranges the ferroelectric component of a publication as an ink regurgitation driving source in any or the 1st term among claim 1 thru/or claim 4, is open for free passage to the pressurized room where content volume changes with mechanical displacement of the ferroelectric component concerned, and the pressurized room concerned, and carries out the regurgitation of the ink droplet.

[Claim 6] The ink jet printer which equips a printing mechanism with an ink jet type recording head according to claim 5.

[Claim 7] In the manufacture approach of the ink jet type recording head equipped with the pressurized room where content volume changes with mechanical displacement of the ferroelectric component which functions as an ink regurgitation driving source, and the delivery which is open for free passage to the pressurized room concerned, and carries out the regurgitation of the ink droplet (110) While processing a pressurized-room substrate using the single crystal substrate of field bearing Field (110) bearing is made to carry out epitaxial growth of each of a lower electrode and the ferroelectric film through the diaphragm film on the pressurized-room substrate concerned. And the manufacture approach of the ink jet type recording head equipped with the process which manufactures said ferroelectric component as crystal system in which at least two of false cubic system or false cubic system, a rhombohedral system, or tetragonal system are intermingled in the crystal of the ferroelectric film.

[Claim 8] Said pressurized-room substrate is the manufacture approach of the ink jet type recording head according to claim 7 which it is in any among a silicon single crystal substrate, a strontium titanate substrate, or a magnesium oxide substrate.

[Claim 9] The non-volatile ferroelectric memory device characterized by equipping any or the 1st term with the ferroelectric component of a publication as a charge storage capacitor among claim 1 thru/or claim 4 in the non-volatile ferroelectric memory device which can acquire the information on a bit by detecting the direction of polarization of the ferroelectric film.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the non-volatile ferroelectric memory device suitable for read-out/writing of the piezo electric crystal component and RF which were suitable for the RF drive especially with respect to the ferroelectric component suitable for high-speed operation.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it has many functions, such as spontaneous polarization, a high dielectric constant, the electro-optical effect, the piezo-electric effect, and a pyroelectric effect, in the crystalline ingredient of the multiple oxide in which a ferroelectricity is shown, for example, PZT, barium titanate, and lithium niobate, it is applied to extensive device development. for example, non-volatile ferroelectric memory devices, such as FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) which performs read-out/writing of data as a piezo electric crystal component using a polarization property using piezoelectric [the], — pyroelectricity — using — an infrared linear array sensor — moreover, the electro-optical effect — using — an optical waveguide modulator — ** — it is used in various directions. Thus, since the ferroelectric component using a ferroelectric ingredient has various functions, it is also called a functional device.

[0003] For example, as a ferroelectric ingredient for piezo electric crystal components, A site is ABO_3 which generally contains lead, a zirconium, titanium, etc. and by which divalent ion, such as lead, and B site are constituted from tetravalent ion, such as Zr and Ti. The PZT system ingredient which has the mold perovskite (perovskite) mold crystal structure is used. $Pb(nickel_{1/2}W_{1/2})$ which specifically made B site tetravalence on the average — O_3 , $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, and $Pb(nickel_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ etc. — the solid solution of a perovskite type complex compound and PZT is known.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, selection of such a ferroelectric ingredient is performed by looking for a constituent with big dielectric constant, electromechanical coupling coefficient, piezo-electric distorted constant, and mechanical displacement by electric-field induction. this invention person proposed that the PZT system piezoelectric material of the rhombohedral system whose priority orientation bearing is field (111) bearing or (100) field bearing showed a good piezo-electric property in JP;10-81016,A in consideration of the effect which the crystal structure of a ferroelectric ingredient has on a piezo-electric property.

[0005] Generally in a PZT system ingredient, that however, a dielectric constant, an electromechanical coupling coefficient, a piezo-electric distorted constant, and the value of max [displacement / by electric-field induction / mechanical] are shown The crystal phase boundary of a rhombohedral system (rhombohedral) and tetragonal system (tetragonal) (below morphotropic phase boundary:) It has become clear that they are the condition of MPB that two or more crystal systems are intermingled like, or false cubic system (psudocubic). If a piezo electric crystal component is constituted using the presentation near the MPB in the crystal structure mentioned above, for example, the crystal structure of field bearing (111) priority orientation, the case where it is accompanied by rotation of a domain by the electrical-potential-difference impression when driving the component concerned by orientation

bearing of crystal grain will arise.

[0006] If rotation of this domain is used as an actuator, in order to take time amount for rotation of a domain to return, un-arranging [that a high-speed drive cannot be performed] arises. When making a piezo electric crystal component into the ink regurgitation driving source of an ink jet type recording head especially, un-arranging [that a high displacement property cannot be acquired in drive frequency (14kHz thru/or about 28kHz)] arises.

[0007] Moreover, the crystal structure in which crystal system is carrying out priority orientation to (001) by ***** other than the crystal structure of the above [this invention person], The place which experimented also about each of the crystal structure in which crystal system is carrying out priority orientation to (111) by *****, and the crystal structure in which crystal system is carrying out priority orientation to (111) by *****, When the presentation near the MPB was used also in which [these] the crystal structure, rotation of a domain arose, and it became clear that it was not suitable for a high-speed drive.

[0008] Moreover, the PZT system ingredient was applied to the non-volatile ferroelectric memory device using the polarization property, and the above problems had arisen also in read-out/writing of the RF of the memory device concerned.

[0009] Then, let it be a technical problem to offer the ferroelectric component which makes high-speed operation possible, without being accompanied by rotation of a domain so that this invention may solve the above-mentioned trouble. Furthermore, let it be a technical problem to provide with an ink jet printer the ink jet type recording head which makes the component concerned an ink regurgitation driving source, and its manufacture approach list. Moreover, let it be a technical problem to offer the non-volatile ferroelectric memory device in which read-out/writing of a RF are possible.

[0010]

[Means for Solving the Problem] It is characterized by the crystal face parallel to said lower electrode where it is false cubic system, or at least two of false cubic system, a rhombohedral system, or tetragonal system are intermingled and which is crystal system carrying out priority orientation of the crystal of the ferroelectric film which constitutes the ferroelectric component of this invention to field (110) bearing.

[0011] A ferroelectric component can be made to drive by considering a ferroelectric component as this configuration, without being accompanied by rotation of a domain. For example, if the priority orientation side of a ferroelectric component is chosen as a field (110) when the ferroelectric film is *****, since two of six polarization shafts are parallel to a field (110), the two above-mentioned polarization shafts will not be displaced with the electrical potential difference impressed to the ferroelectric component. Moreover, since two of the four remaining polarization shafts accomplished the include angle of 45 degrees upward to the field (110) and two have accomplished the include angle of 45 degrees downward to the field (110), Since both become symmetrical to the normal of a field (110) by reversing the 180 degrees of the two latter polarization shafts by polarization processing, even if it impresses an electrical potential difference to a ferroelectric component, it is not accompanied by rotation of a domain.

[0012] Moreover, if the priority orientation side of a ferroelectric component is chosen as a field (110) when the ferroelectric film is ***** similarly, since four of eight polarization shafts are parallel to a field (110), the two above-mentioned polarization shafts will not be displaced with the electrical potential difference impressed to the ferroelectric component. Moreover, since two of the four remaining polarization shafts accomplished the include angle of about 35 degrees upward to the field (110) and two have accomplished the include angle of about 35 degrees downward to the field (110), Since both become symmetrical to the normal of a field (110) by reversing the 180 degrees of the two latter polarization shafts by polarization processing, even if it impresses an electrical potential difference to a ferroelectric component, it is not accompanied by rotation of a domain. Therefore, the ferroelectric component in which a high-speed drive is possible can be offered by the above-mentioned configuration.

[0013] Moreover, as for the ferroelectric film, it is desirable that it is the thin film which grew epitaxially

in the field (110) bearing. The amount of preferred orientation of field (110) bearing can be raised by carrying out epitaxial growth.

[0014] As ferroelectric film, the crystalline ingredient of the multiple oxide which has the perovskite crystal structure of ABO_3 mold is desirable. In this case, it is good also as a multicomponent system like $A(B_1B_2)O_3$ in including an additive like $BO(A_1A_2)_3$. As an example of the ferroelectric film, titanate-acid lead zirconate is suitable.

[0015] The ink jet type recording head of this invention arranges the ferroelectric component of this invention as an ink regurgitation driving source, and is equipped with the pressurized room where content volume changes with mechanical displacement of the ferroelectric component concerned, and the delivery which is open for free passage to the pressurized room concerned, and carries out the regurgitation of the ink droplet.

[0016] The ink jet printer of this invention equips a printing mechanism with the ink jet type recording head of this invention.

[0017] The manufacture approach of the ink jet type recording head of this invention In the manufacture approach of the ink jet type recording head equipped with the pressurized room where content volume changes with mechanical displacement of the ferroelectric component which functions as an ink regurgitation driving source, and the delivery which is open for free passage to the pressurized room concerned, and carries out the regurgitation of the ink droplet (110) While processing a pressurized-room substrate using the single crystal substrate of field bearing Field (110) bearing is made to carry out epitaxial growth of each of a lower electrode and the ferroelectric film through the diaphragm film on the pressurized-room substrate concerned. And it has the process which manufactures said ferroelectric component as crystal system in which at least two of false cubic system or false cubic system, a rhombohedral system, or tetragonal system are intermingled in the crystal of the ferroelectric film.

[0018] As for the above-mentioned pressurized-room substrate, it is desirable among a silicon single crystal substrate, a strontium titanate substrate, or a magnesium-oxide substrate any they are. Field (110) bearing can be made to carry out epitaxial growth of the ferroelectric film by using these single crystal substrates.

[0019] The non-volatile ferroelectric memory device of this invention is equipped with the ferroelectric component of this invention as a charge storage capacitor in the non-volatile ferroelectric memory device which can acquire the information on a bit by detecting the direction of polarization of the ferroelectric film. By this configuration, the non-volatile ferroelectric memory device in which read-out/writing of a RF are possible can be offered.

[0020]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of this operation is explained with reference to each drawing.

[0021] Drawing 1 is the block diagram of an ink jet printer. An ink jet printer is mainly equipped with the ink jet type recording head 100, a body 102, a tray 103, and the head drive 106, and is constituted. The ink jet type recording head 100 is equipped with the ink cartridge 101 of a total of four colors of yellow, MAZENDA, cyanogen, and black, and it is constituted so that full color printing may be possible.

Moreover, this ink jet printer equips the interior with the controller board of dedication etc., controls the scan of the ink regurgitation timing of the ink jet type recording head 100, and the head drive 106, and realizes highly precise ink dot control, half toning, etc. Moreover, a body 102 equips the interior with the auto seed feeder (automatic continuation feeding device) 105, sends out the record form 107 automatically, and delivers paper to the record form 107 from the front exhaust port 104 while it equips a tooth back with a tray 103. As a record form 107, a regular paper, exclusive paper, a recommendation OHP sheet, glossy paper, a gloss film, a level sheet, a government postcard, etc. can be used.

[0022] Drawing 2 is the decomposition perspective view of an ink jet type recording head. Here, the type with which the common passage of ink is prepared in a pressurized-room substrate is shown. As shown in this drawing, an ink jet type recording head consists of a pressurized-room substrate 1, a nozzle plate

2, and a base 3. The pressurized-room substrate 1 is divided into each after etching processing of the silicon single crystal substrate of field (110) bearing is carried out. The pressurized room 10 of the shape of two or more strip of paper is established in the pressurized-room substrate 1, and it has the common passage 12 for supplying ink to all the pressurized rooms (cavity) 10. It is separated by the side attachment wall 11 between pressurized rooms 10. The piezo electric crystal component is attached in the base 3 side of the pressurized-room substrate 1 as an ink regurgitation driving source. It converges on the wiring substrate 4 which is a flexible cable, and wiring from each piezo electric crystal component is controlled by the print engine section.

[0023] A nozzle plate 2 is stuck on the pressurized-room substrate 1. The nozzle (delivery) 21 for carrying out the regurgitation of the ink droplet is formed in the location where the pressurized room 10 in a nozzle plate 2 corresponds. Nozzles 21 are installed successively in the shape of Rhine by the main scanning direction and abbreviation parallel direction of an ink jet type recording head in the case of printing, and the pitch between nozzles is suitably set up according to a print quality. For example, if the resolution of 1440dpix720dpi is set up, since the diameter of a nozzle becomes super-thin, high definition printing will be attained by the ink dot of super-****. The number of nozzles of each color is defined according to color printing precision, for example, black 32 nozzle, color each color 32 nozzle, etc. are set up. The base 3 is formed with plastics etc. and serves as a mount of the pressurized-room substrate 1.

[0024] Drawing 3 (F) is the sectional view of the principal part of an ink jet type recording head. The pressurized room 10 is formed in the pressurized-room substrate 1 of etching processing. The substrate layer 5 which functions as diaphragm film is formed by the top face of a pressurized room 10, and the piezo electric crystal component 9 is formed on the substrate layer 5 concerned. The piezo electric crystal component 9 is an example of the ferroelectric component of this invention. Mechanical displacement of the component concerned changes the content volume in a pressurized room 10, and carries out the regurgitation of the ink with which the pressurized room 10 is filled up from a nozzle 21. As shown in this drawing (C), the piezo electric crystal component 9 is equipped with the lower electrode 6, the piezo electric crystal film 7, and the up electrode 8, and is constituted. The piezo electric crystal component 9 is also called an electrostrictive actuator, a micro-actuator, an electric machine sensing element, or a minute displacement controlling element.

[0025] The piezo electric crystal film 7 is formed by field (110) bearing from the PZT ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) system ingredient near [where priority orientation processing was made] the MPB. When adopting the PZT film as piezo electric crystal film 7, the thing which uses binary system as a principal component, or the thing which uses as a principal component three-component system which added the third component to this binary system is suitable. What has the presentation expressed with the chemical formula of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + \text{YPbO}$ as a desirable example of binary system PZT is mentioned. Here, Above X and Y has $0.40 \leq X \leq 0.60$ and the desirable thing which has the relation of $0 \leq Y \leq 0.30$.

[0026] Moreover, as a desirable example of three-component system PZT, what has the presentation expressed with the chemical formula shown in the following which added the third component is mentioned to PZT of said binary system.

[0027]

$\text{PbTi}_a\text{Zr}_b(\text{AgBh})_c\text{O}_3 + e\text{PbO} + (f\text{MgO})_n$ — here, A expresses the trivalent metal chosen from the group which consists of a divalent metal chosen from the group which consists of Mg, Co, Zn, Cd, Mn, and nickel, or Sb, Y, Fe, Sc, Yb, Lu, In and Cr. Moreover, B expresses the pentavalent metal chosen from the group which consists of Nb, Ta, and Sb, or the metal of 6 ** chosen from the group which consists of W and Te. Moreover, although it is $a+b+c=1$, $0.35 \leq a \leq 0.55$, $0.25 \leq b \leq 0.55$, $0.1 \leq c \leq 0.40$, $0 \leq e \leq 0.30$, $0 \leq f \leq 0.15$ $g=f=0.5$, and $n=0$ A is a trivalent metal, and g is 1/3 and B of h is 2/3, not the metal of 6 ** but when A is a divalent metal and B is a pentavalent metal again. Moreover, A is restricted when Mg and B are Nb(s), and n expresses 1.

[0028] As a more desirable example of three-component system, magnesium niobic acid lead, i.e., A, is

Mg, B is Nb, and that 1/whose 3h g is 2/3 is mentioned.

[0029] Furthermore, even if it is any of these binary system PZT and three-component system PZT, in order to improve the piezo-electric property, Ba, Sr, La, Nd, Nb, Ta, Sb, Bi, W, Mo, calcium, etc. of a minute amount may be added. In three-component system, addition of Sr not more than 0.1 mol % and Ba is especially much more desirable to an improvement of a piezo-electric property. Moreover, since addition of Mn not more than 0.10 mol % and nickel improves the degree of sintering in three-component system, it is desirable.

[0030] in addition — as the example of the piezo electric crystal film 7 — for example, Pb (Zn, Nb) — the solid solution (PMN-PT) of O3 and PbTiO3, and Pb (Mg, Nb) — there are the solid solution (PZN-PT) of O3 and PbTiO3, barium titanate (BaTiO3), strontium titanate barium (SrXBa1-XTiO3), etc.

[0031] Next, with reference to drawing 3 thru/or drawing 5, the production process of a piezo electric crystal component is combined with the production process of an ink jet type recording head, and is explained.

(Example 1) As shown in drawing 3 (A), the thickness of 0.5 micrometers was made to carry out epitaxial growth of ** rear (CeO2) with electron ray vacuum deposition as a substrate layer 5 on the pressurized-room substrate 1 which consists of the silicon single crystal substrate of field bearing (110) which has 220 micrometers in the diameter of 100mm, and thickness, and membranes were formed. Then, adjusting suitably the amount of supply, such as material gas which evaporated the organic metal raw material which constitutes a ferroelectric ingredient, oxygen content gas, and carrier gas, as shown in this drawing (B), after carrying out epitaxial growth of the platinum used as the lower electrode 6 on the substrate layer 2 and forming membranes in thickness of about 100nm, epitaxial growth of the piezo electric crystal film 7 was carried out with the CVD method, and membranes were formed in thickness of about 1 micrometer.

[0032] The result of crystal phase identification generally according [the crystal system near a room temperature] to X diffraction measurement the case of PZT of bulk, Tetragonal system is constituted when the configuration element ratio of B site in a perovskite structure, i.e., the mole ratio of Zr/Ti, is in less than 0.53/0.47 range or more by 0/1. When it was in 0.90/0.10 or less range exceeding 0.53/0.47, the rhombohedral system was constituted, and it has become clear crystallographically that the mole ratio of Zr/Ti exists about in 0.53/0.47 in the crystal phase boundary of a tetragonal phase/*****, i.e., MPB. So, in this example, the mole ratio of Zr/Ti was made into 0.56/0.44, and the piezo electric crystal film 7 was made into the crystal structure near the MPB. Since priority orientation of the substrate layer 5 and the lower electrode 6 is carried out to field (110) bearing, they are carrying out priority orientation also of the piezo electric crystal film 7 which grew epitaxially on the lower electrode 6 to field (110) bearing.

[0033] Furthermore, as shown in this drawing (C), platinum was formed by DC sputter as an up electrode 8 on the piezo electric crystal film 7 at 100nm thickness. The piezo electric crystal component 9 which consists of the up electrode 8, the piezo electric crystal film 7, and the lower electrode 6 through the above process is obtained.

[0034] In manufacturing the ink jet type recording head which makes the piezo electric crystal component 9 concerned an ink regurgitation driving source, it performs the following production processes further.

[0035] The spin coat of the resist is carried out on the up electrode 8, according to the location in which a pressurized room should be formed, negatives are exposed and developed and patterning is carried out. The up electrode 8, the piezo electric crystal film 7, and the lower electrode 6 were etched by having used the resist which remained as the mask, and the piezo electric crystal component 9 was separated corresponding to the location in which a pressurized room should be formed (this drawing (D)). The substrate layer 5 functions as a diaphragm for pressurizing a pressurized room. Then, the etching mask was given according to the location in which a pressurized room should be formed, by the dry etching using activity gases, such as parallel monotonous mold reactive ion etching, the pressurized-

room substrate 1 was etched by Fukashi set beforehand, and the pressurized room 10 was formed (this drawing (E)). The part which remained without being etched serves as a side attachment wall 11. The potassium-hydroxide water solution of 10% of concentration other than dry etching kept warm by 80 degrees C can be used, and anisotropy wet etching of the pressurized-room substrate 1 can also be carried out. In this case, the high density array of a pressurized room 10 can be easily formed by anisotropy wet etching.

[0036] Finally, as shown in this drawing (F), the nozzle plate 2 was joined to the pressurized-room substrate 1 using resin etc. A nozzle 21 can be formed in the predetermined location of a nozzle plate 2 by carrying out opening using the lithography method, laser beam machining, FIB processing, an electron discharge method, etc. In case a nozzle plate 2 is joined to the pressurized-room substrate 1, it aligns so that each nozzle 21 may be arranged corresponding to each space of a pressurized room 10. If the pressurized-room substrate 1 which joined the nozzle plate 2 is attached in a base 3, an ink jet type recording head will be completed.

[0037] Since according to this example orientation of the piezo electric crystal film 7 is strongly carried out in the field (110) bearing with epitaxial growth and it has the crystal structure near the MPB, when using the piezo electric crystal component 9 as an actuator, rotation of a domain can be driven to *****. Therefore, the piezo electric crystal component 9 suitable for a high-speed drive can be manufactured.

[0038] In addition, although Seria was formed as a substrate layer 5 in the above-mentioned example, it may change to this and Seria / Seria zirconia ($\text{CeO}_2/\text{CeZrO}_2$) may be formed. Moreover, although the silicon single crystal substrate of a field was used as a pressurized-room substrate 1 (110) (110), the single crystal strontium titanate substrate ($\text{SrTiO}_3\text{:STO}$) of a field and the single crystal magnesium-oxide substrate (MgO) of a field (110) may be used.

[0039] Moreover, the diaphragm film (for example, epitaxially grown insulator layer) of arbitration may be made to intervene among these single crystal substrates and lower electrodes. Moreover, a lower electrode is good also as a laminated structure of the monolayer which is not limited especially if it is the conductive ingredient which can grow epitaxially, and consists of iridium besides platinum, an iridium layer / platinum layer, a platinum layer / iridium layer, and an iridium layer / platinum layer / iridium layer.

(Example 2) As shown in drawing 4 (A), while forming the silicon dioxide film in thickness of 1 micrometer by the oxidizing [thermally] method on the pressurized-room substrate 1 which consists of a silicon single crystal substrate, the zirconium was used as the target and the zirconium dioxide film (ZrO_2) was formed to about 400nm by the reactive sputtering method by installation of oxygen gas. The diaphragm film 51 consists of these silicon dioxide film and zirconium dioxide film.

[0040] Then, the lower electrode 52 was formed on the diaphragm film 51 (this drawing (B)). The lower electrode 52 has the laminated structure of two or more thin films, such as iridium, and titanium, platinum; and in order to adjust the {110} priority amount of preferred orientation of the piezo electric crystal film 54 which forms membranes at degree process, it opts for the configuration suitably. The titanium layer 53 which furthermore turns into a seed layer of PZT on the lower electrode 52 was formed (this drawing (C)), and the piezo electric crystal film 54 was formed with the sol-gel method (this drawing (D)).

[0041] this example — the presentation of the piezo electric crystal film 54 — $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ — carrying out — the mol of lead zirconate and lead titanate — it was referred to as PZT of the two-component system from which a mixing ratio is set to 56:44. The crystal of this piezo electric crystal film 54 is near the MPB. In order to form the piezo electric crystal film 54, the hydration complex of the hydroxide of the metal component which constitutes Above PZT, i.e., a sol, was adjusted. In order to adjust this sol, titanium tetra-isopropoxide and a tetra-n-propoxy zirconium were mixed to this by having used 2-n-butoxy ethanol as the main solvent, and it stirred for 20 minutes under the room temperature. Subsequently, diethanolamine was added, it stirred for 20 more minutes at the room

temperature, lead acetate was added further, and it heated at 80 degrees C. It stirred for 20 minutes in the condition of having heated, and it cooled naturally until it became a room temperature after that. [0042] Thus, the spin coat was carried out in order to apply the obtained sol on the titanium layer 53. At this time, in order to make thickness into homogeneity, by 500rpm, it carried out by 1500rpm for 30 seconds at the degree, and spin coating was carried out for 10 seconds by 500rpm for 30 seconds at first at the last. Each metal atom which constitutes PZT from this process is distributed as an organometallic complex. After applying a sol on the titanium layer 53, it was made to dry for 30 minutes at 180 degrees C, and indirect desulfurization fat was carried out at 330 degrees C into air for 10 minutes using the hot plate. The process from a spin coat to cleaning was repeated twice, and the tube furnace performed heat-of-crystallization processing for 30 minutes at 700 degrees C among the oxygen ambient atmosphere after that. The piezo electric crystal film 54 of 1.6 micrometers of thickness which consists of a total of 14 layers by repeating this process further 7 times was formed.

[0043] At this time, the {110} priority amount of preferred orientation of the piezo electric crystal film 54 can be adjusted by adjusting suitably the configuration of the thickness of the titanium layer 53, and the lower electrode 52, respectively. For example, if the thickness of the titanium layer 53 is set as 5nm – 15nm and the lower electrode 52 is set to Ir(20nm of thickness)/Pt(60nm of thickness)/Ir (20nm of thickness) / Ti (20nm of thickness) If the {110} priority amount of preferred orientation of the piezo electric crystal film 54 becomes about 30%, the thickness of the titanium layer 53 is set as 30nm and the configuration of the lower electrode 52 is set to Ir (200nm – 300nm of thickness)/Ti (20nm of thickness) It has checked that the {110} priority amount of preferred orientation of the piezo electric crystal film 54 became about 60%. in addition, the amount of preferred orientation — for example, the wide angle XRD — the time of expressing the reflectivity of the field bearing {XYZ} side of the piezo electric crystal film with I (XYZ) by law — $I(XYZ)/\{I(100) + I(110) + I(111)\}$

It shall be expressed.

[0044] Finally, on the piezo electric crystal film 54, platinum was formed by the spatter and the up electrode 55 was formed (this drawing (E)). The piezo electric crystal component 56 which consists of the up electrode 55, the piezo electric crystal film 54, the titanium layer 53, and the lower electrode 52 through the above process is obtained. What is necessary is just to perform desired processing according to the process shown in the drawing 3 (D) – said drawing (F) explained in the example 1, in manufacturing an ink jet type recording head by making the piezo electric crystal component 56 into an ink regurgitation driving source.

[0045] The piezoelectric constant d31 when changing the {110} priority amount of preferred orientation of the piezo electric crystal film 54 is shown in drawing 5 . It can check that a piezo-electric property improves, so that the {110} priority amount of preferred orientation becomes high, as shown in this drawing. Since it stops accompanying by rotation of a domain, so that the {110} priority amount of preferred orientation of the piezo electric crystal film 54 becomes high in case the piezo electric crystal component 56 is used as an actuator, the piezo electric crystal component 56 suitable for a RF drive can be offered.

(Other examples) Besides the piezo electric crystal component mentioned above, the ferroelectric component of this invention can be used as a charge storage capacitor of a non-volatile ferroelectric memory device. Since a non-volatile ferroelectric memory device performs informational read-out/writing using reversal of polarization of the ferroelectric film, the non-volatile ferroelectric memory device suitable for read-out/writing of a RF can be offered by using the PZT system ferroelectric thin film which has the crystal structure near the MPB, and (110) has priority orientation as a capacity insulator layer of storage capacitance. Moreover, if this ferroelectric film is used, since the amount of remanences can be enlarged more effectually than before, size of a memory cell can be made small and the degree of integration of a non-volatile ferroelectric memory device can be raised.

[0046] moreover, everything but the above [the ferroelectric component of this invention] — a filter, the delay line, a vibrating reed selector, a tuning fork radiator, a tuning fork clock, a transceiver, a

piezoelectric pickup, a piezoelectric earphone, a piezoelectric microphone, an SAW filter, an RF modulator, a resonator, a delay element, a multistrip coupler, and piezo-electricity — [Effect of the Invention] applicable to an accelerometer, a piezoelectric loudspeaker, etc. According to this invention, the ferroelectric component in which high-speed operation is possible can be offered, without being accompanied by rotation of a domain. The ink jet type recording head excellent in the high frequency property can be offered by using the ferroelectric component of this invention as an ink regurgitation driving source of an ink jet type recording head especially.

[0047] Moreover, according to this invention, the non-volatile ferroelectric memory device in which read-out/writing of a RF are possible can be offered.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the block diagram of an ink jet printer.

[Drawing 2] It is the decomposition perspective view of an ink jet type recording head.

[Drawing 3] It is the production process sectional view of an ink jet type recording head.

[Drawing 4] It is the production process sectional view of a piezo electric crystal component.

[Drawing 5] It is the graph of the piezoelectric constant d_{31} to the {110} priority amount of preferred orientation of the piezo electric crystal film.

[Description of Notations]

1 [— A wiring substrate, 5 / — Substrate layer,] — A pressurized-room substrate, 2 — A nozzle plate, 3 — A base, 4 6 [— A piezo electric crystal component, 10 / — Pressurized room,] — A lower electrode, 7 — The piezo electric crystal film, 8 — An up electrode, 9 11 [— The diaphragm film, 52 / — Lower electrode,] — A side attachment wall, 12 — Common passage, 21 — A nozzle, 51 53 [— Piezo electric crystal component,] — A titanium layer, 54 — The piezo electric crystal film, 55 — An up electrode, 56 100 [— A tray, 104 / — An exhaust port, 105 / — An automatic sheet feeder, 106 / — A head drive, 107 / — Record form] — An ink jet type recording head, 101 — An ink cartridge, 102 — A body, 103.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-80995

(P 2 0 0 1 - 8 0 9 9 5 A)

(43)公開日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(51)Int.Cl. 7	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C30B 29/32		C30B 29/32	D 2C057
B41J 2/16		H01B 3/12	301 4G031
C04B 35/49		H01L 27/10	451 4G077
H01B 3/12	301	B41J 3/04	103 H 5F083
H01L 27/10	451	C04B 35/49	Z 5G303

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-253480

(22)出願日 平成11年9月7日(1999.9.7)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 島田 勝人

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 西脇 学

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74)代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸 (外2名)

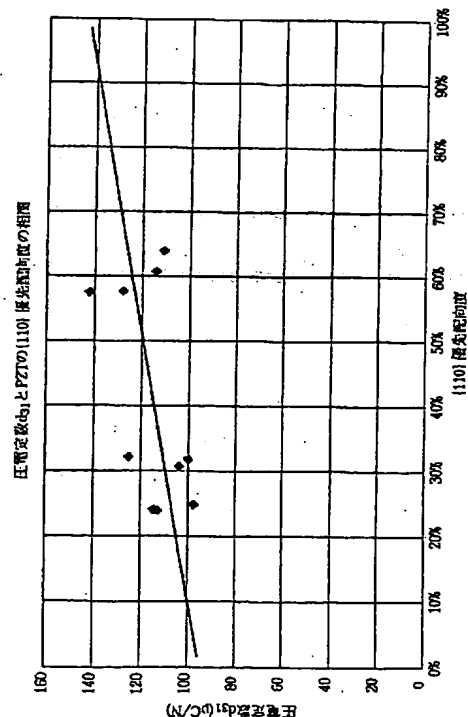
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 強誘電体素子、不揮発性強誘電体メモリ素子、インクジェット式記録ヘッド及びその製造方法並びにインクジェットプリンタ

(57)【要約】

【課題】 高い周波数応答を示し、高速駆動可能な強誘電体素子を提供する。

【解決手段】 本発明の強誘電体素子は上部電極と下部電極に挟まれる強誘電体膜を備える。強誘電体膜の結晶は疑似立方晶系であるか、又は疑似立方晶系、菱面体晶系若しくは正方晶系のうち少なくとも二つが混在している結晶系であり、且つ下部電極に平行な結晶面が(110)面方位に優先配向している。かかる構成により、強誘電体素子が駆動する際にドメインの回転を伴わないため、高速駆動が可能となり、高い周波数応答を示すことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 上部電極及び下部電極に挟まれる強誘電体膜を備えた強誘電体素子において、前記強誘電体膜の結晶は疑似立方晶系であるか、又は疑似立方晶系、菱面体晶系若しくは正方晶系のうち少なくとも二つが混在している結晶系であり、且つ前記下部電極に平行な結晶面が(110)面方位に優先配向していることを特徴とする強誘電体素子。

【請求項2】 前記強誘電体膜が(110)面方位にエピタキシャル成長した薄膜であることを特徴とする請求項1に記載の強誘電体素子。

【請求項3】 前記強誘電体膜は ABO_3 型のペロブスカイト結晶構造を有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の強誘電体素子。

【請求項4】 前記強誘電体膜はチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする薄膜であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のうち何れか1項に記載の強誘電体素子。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4のうち何れか1項に記載の強誘電体素子をインク吐出駆動源として配置し、当該強誘電体素子の機械的変位によって内容積が変化する加圧室と、当該加圧室に連通してインク滴を吐出する吐出口とを備えたインクジェット式記録ヘッド。

【請求項6】 請求項5に記載のインクジェット式記録ヘッドを印字機構に備えるインクジェットプリンタ。

【請求項7】 インク吐出駆動源として機能する強誘電体素子の機械的変位によって内容積が変化する加圧室と、当該加圧室に連通してインク滴を吐出する吐出口とを備えたインクジェット式記録ヘッドの製造方法において、(110)面方位の単結晶基板を用いて加圧室基板を加工するとともに、当該加圧室基板上に振動板膜を介して下部電極及び強誘電体膜のそれぞれを(110)面方位にエピタキシャル成長させ、且つ強誘電体膜の結晶を疑似立方晶系、又は疑似立方晶系、菱面体晶系若しくは正方晶系のうち少なくとも二つが混在している結晶系として前記強誘電体素子を製造する工程を備えたインクジェット式記録ヘッドの製造方法。

【請求項8】 前記加圧室基板はシリコン単結晶基板、チタン酸ストロンチウム基板或いは酸化マグネシウム基板のうち何れかである請求項7に記載のインクジェット式記録ヘッドの製造方法。

【請求項9】 強誘電体膜の分極方向を検知することによりビットの情報を得ることが可能な不揮発性強誘電体メモリ素子において、請求項1乃至請求項4のうち何れか1項に記載の強誘電体素子を電荷蓄積キャパシタとして備えたことを特徴とする不揮発性強誘電体メモリ素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高速動作に適した強誘電体素子に係わり、特に、高周波駆動に適した圧電体

素子及び高周波の読み出し／書き込みに適した不揮発性強誘電体メモリ素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 強誘電性を示す複合酸化物の結晶性材料、例えば、ジルコン酸チタン酸鉛、チタン酸バリウム、ニオブ酸リチウム等には、自発分極、高誘電率、電気光学効果、圧電効果、及び焦電効果等の多くの機能をもつので、広範なデバイス開発に応用されている。例えば、その圧電性を利用して圧電体素子として、分極特性を利用してデータの読み出し／書き込みを行うFRAM (Ferroelectric Random Access Memory) 等の不揮発性強誘電体メモリ素子に、焦電性を利用して赤外線リニアアレイセンサに、また、その電気光学効果を利用して導波路型光変調器にと、様々な方面で用いられている。このように強誘電体材料を用いた強誘電体素子は多様な機能を有するため、機能素子とも呼ばれる。

【0003】 例えば、圧電体素子用の強誘電体材料としては、一般には鉛、ジルコニウム、チタン等を含有し、Aサイトは鉛等の2価イオン、BサイトはZr, Ti等の4価イオンで構成される ABO_3 型ペロブスカイト(perovskite)型結晶構造を有するPZT系材料が用いられている。具体的には、Bサイトを平均的に4価とした $Pb(Ni_{1/2}W_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ などの複合ペロブスカイト化合物とPZTとの固溶体が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、このような強誘電体材料の選定は、誘電率、電気機械結合係数、圧電歪定数や、電界誘起による機械的変位の大きな組成物を探索することによって行われる。本発明者は強誘電体材料の結晶構造が圧電特性に与える影響を考慮し、特開平10-81016号公報において、優先配向方位が(111)面方位、或いは(100)面方位である菱面体晶系のPZT系圧電材料が良好な圧電特性を示すことを提案した。

【0005】 しかし、一般的にPZT系材料において、誘電率、電気機械結合係数、圧電歪定数や、電界誘起による機械的変位が最大の値を示すのは、菱面体晶系(rhombohedral)と正方晶系(tetragonal)の結晶相境界(morphotropic phase boundary: 以下、MPBという)のように複数の晶系が混在する状態、或いは疑似立方晶系(pseudocubic)であることが判明しており、上述した結晶構造、例えば、面方位(111)優先配向の結晶構造においてMPB近傍の組成を用いて圧電体素子を構成すると、結晶粒の配向方位によって当該素子を駆動するときの電圧印加でドメインの回転を伴う場合が生じる。

【0006】 かかるドメインの回転をアクチュエータとして利用すると、ドメインの回転に戻るのに時間を要するため、高速駆動ができないという不都合が生じる。特

に、圧電体素子をインクジェット式記録ヘッドのインク吐出駆動源とする場合、14kHz乃至28kHz程度の駆動周波数において高い変位特性を得ることができないという不都合が生じる。

【0007】また、本発明者は上記の結晶構造の他に、結晶系が正方晶で(001)に優先配向している結晶構造、結晶系が正方晶で(111)に優先配向している結晶構造、結晶系が菱面体晶で(111)に優先配向している結晶構造のそれぞれについても実験を行ったところ、これらいずれの結晶構造においてもMPB近傍の組成を使用するとドメインの回転が生じ、高速駆動に適さないことが判明した。

【0008】また、PZT系材料はその分極特性を利用して不揮発性強誘電体メモリ素子にも応用されているが、当該メモリ素子の高周波の読み出し／書き込みにおいても上記のような問題が生じていた。

【0009】そこで、本発明は上記問題点を解決するべく、ドメインの回転を伴わずに高速動作を可能とする強誘電体素子を提供することを課題とする。さらに、当該素子をインク吐出駆動源とするインクジェット式記録ヘッド及びその製造方法並びにインクジェットプリンタを提供することを課題とする。また、高周波の読み出し／書き込み可能な不揮発性強誘電体メモリ素子を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の強誘電体素子は構成する強誘電体膜の結晶は疑似立方晶系であるか、又は疑似立方晶系、菱面体晶系或いは正方晶系のうち少なくとも二つが混在している結晶系であり、且つ前記下部電極に平行な結晶面が(110)面方位に優先配向していることを特徴とする。

【0011】強誘電体素子にかかる構成とすることで、ドメインの回転を伴わずに強誘電体素子を駆動させることができる。例えば、強誘電体膜が正方晶の場合、強誘電体素子の優先配向面を(110)面を選ぶと、6つの分極軸のうち2つは(110)面に対して平行であるから、強誘電体素子に印加した電圧によって上記2つの分極軸は変位しない。また、残りの4つの分極軸のうち2つは(110)面に対して上向きに45°の角度を成し、2つは(110)面に対して下向きに45°の角度を成しているため、分極処理により後者の2つの分極軸を180°反転させることで両者は(110)面の法線に対して対称となるため、強誘電体素子に電圧を印加してもドメインの回転を伴わない。

【0012】また同様に強誘電体膜が菱面体晶の場合、強誘電体素子の優先配向面を(110)面を選ぶと、8つの分極軸のうち4つは(110)面に対して平行であるから、強誘電体素子に印加した電圧によって上記2つの分極軸は変位しない。また、残りの4つの分極軸のうち2つは(110)面に対して上向きに約35°の角度

を成し、2つは(110)面に対して下向きに約35°の角度を成しているため、分極処理により後者の2つの分極軸を180°反転させることで両者は(110)面の法線に対して対称となるため、強誘電体素子に電圧を印加してもドメインの回転を伴わない。従って、上記の構成により高速駆動可能な強誘電体素子を提供することができる。

【0013】また、強誘電体膜は(110)面方位にエピタキシャル成長した薄膜であることが好ましい。エピタキシャル成長させることで(110)面方位の配向度を高めることができる。

【0014】強誘電体膜として、例えば、 ABO_3 型のペロブスカイト結晶構造を有する複合酸化物の結晶性材料が好ましい。この場合、 $(A_1A_2)BO_3$ のように添加物を含んだり、 $A(B_1B_2)O_3$ のように多成分系としてもよい。強誘電体膜の具体例として、チタン酸ジルコン酸鉛が好適である。

【0015】本発明のインクジェット式記録ヘッドは、本発明の強誘電体素子をインク吐出駆動源として配置し、当該強誘電体素子の機械的変位によって内容積が変化する加圧室と、当該加圧室に連通してインク滴を吐出する吐出口とを備えたものである。

【0016】本発明のインクジェットプリンタは、本発明のインクジェット式記録ヘッドを印字機構に備えたものである。

【0017】本発明のインクジェット式記録ヘッドの製造方法は、インク吐出駆動源として機能する強誘電体素子の機械的変位によって内容積が変化する加圧室と、当該加圧室に連通してインク滴を吐出する吐出口とを備えたインクジェット式記録ヘッドの製造方法において、(110)面方位の単結晶基板を用いて加圧室基板を加工するとともに、当該加圧室基板上に振動板膜を介して下部電極及び強誘電体膜のそれぞれを(110)面方位にエピタキシャル成長させ、且つ強誘電体膜の結晶を疑似立方晶系、又は疑似立方晶系、菱面体晶系或いは正方晶系のうち少なくとも二つが混在している結晶系として前記強誘電体素子を製造する工程を備えたものである。

【0018】上記加圧室基板はシリコン単結晶基板、チタン酸ストロンチウム基板或いは酸化マグネシウム基板のうち何れかが好ましい。これらの単結晶基板を用いることで強誘電体膜を(110)面方位にエピタキシャル成長させることができる。

【0019】本発明の不揮発性強誘電体メモリ素子は、強誘電体膜の分極方向を検知することによりビットの情報を得ることが可能な不揮発性強誘電体メモリ素子において、本発明の強誘電体素子を電荷蓄積キャパシタとして備えたものである。かかる構成により、高周波の読み出し／書き込み可能な不揮発性強誘電体メモリ素子を提供することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、各図を参照して本実施の形態について説明する。

【0021】図1はインクジェットプリンタの構成図である。インクジェットプリンタは、主にインクジェット式記録ヘッド100、本体102、トレイ103、ヘッド駆動機構106を備えて構成されている。インクジェット式記録ヘッド100は、イエロー、マゼンダ、シアン、ブラックの計4色のインクカートリッジ101を備えており、フルカラー印刷が可能のように構成されている。また、このインクジェットプリンタは、内部に専用のコントローラボード等を備えており、インクジェット式記録ヘッド100のインク吐出タイミング及びヘッド駆動機構106の走査を制御し、高精度なインクドット制御、ハーフトーン処理等を実現する。また、本体102は背面にトレイ103を備えるとともに、その内部にオートシードフィーダ（自動連続給紙機構）105を備え、記録用紙107を自動的に送り出し、正面の排出口104から記録用紙107を排紙する。記録用紙107として、普通紙、専用紙、推奨OHPシート、光沢紙、光沢フィルム、レベルシート、官製葉書等が利用できる。

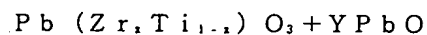
【0022】図2はインクジェット式記録ヘッドの分解斜視図である。ここではインクの共通流路が加圧室基板内に設けられるタイプを示す。同図に示すように、インクジェット式記録ヘッドは加圧室基板1、ノズルプレート2及び基体3から構成される。加圧室基板1は(110)面方位のシリコン単結晶基板がエッチング加工された後、各々に分離される。加圧室基板1には複数の短冊状の加圧室10が設けられ、全ての加圧室（キャビティ）10にインクを供給するための共通流路12を備える。加圧室10の間は側壁11により隔てられている。加圧室基板1の基体3側にはインク吐出駆動源として圧電体素子を取り付けられている。各圧電体素子からの配線はフレキシブルケーブルである配線基板4に収束され、プリントエンジン部によって制御される。

【0023】ノズルプレート2は加圧室基板1に貼り合わされる。ノズルプレート2における加圧室10の対応する位置にはインク滴を吐出するためのノズル（吐出口）21が形成されている。ノズル21は印字の際のインクジェット式記録ヘッドの主走査方向と略平行方向にライン状に列設されており、ノズル間のピッチは印刷精度に応じて適宜設定される。例えば、 $1440\text{ dpi} \times 720\text{ dpi}$ の解像度を設定すると、ノズル径は極細になるため、超微小のインクドットにより高精細な印字が可能になる。各色のノズル数は、カラー印字精度に応じて定められ、例えば、黒色32ノズル、カラー各色32ノズル等が設定される。基体3はプラスチック等で形成されており、加圧室基板1の取付台となる。

【0024】図3(F)はインクジェット式記録ヘッドの主要部の断面図である。加圧室基板1には加圧室10

がエッチング加工により形成されている。加圧室10の上面には振動板膜として機能する下地層5が成膜されており、当該下地層5上には圧電体素子9が形成されている。圧電体素子9は本発明の強誘電体素子の一例である。当該素子の機械的変位は加圧室10内の内容積を変化させ、加圧室10に充填されているインクをノズル21から吐出する。同図(C)に示すように、圧電体素子9は下部電極6、圧電体膜7及び上部電極8を備えて構成されている。圧電体素子9は圧電アクチュエータ、マイクロアクチュエータ、電気機械変換素子或いは微小変位制御素子とも呼ばれる。

【0025】圧電体膜7は(110)面方位に優先配向処理がなされたMPB近傍のPZT($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)系材料から成膜されたものである。圧電体膜7としてPZT膜を採用する場合は、二成分系を主成分とするもの、或いはこの二成分系に第三成分を加えた三成分系を主成分とするものが好適である。二成分系PZTの好ましい具体例としては、



の化学式で表わされる組成を有するものが挙げられる。

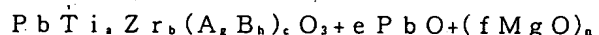
ここで、上記X、Yは、

$$0.40 \leq X \leq 0.60, \quad 0 \leq Y \leq 0.30$$

の関係を有するものが好ましい。

【0026】また、三成分系PZTの好ましい具体例としては、前記二成分系のPZTに、例えば、第三成分を添加した以下に示す化学式で表わされる組成を有するものが挙げられる。

【0027】



ここで、Aは、Mg、Co、Zn、Cd、Mn及びNiからなる群から選択される2価の金属またはSb、Y、Fe、Sc、Yb、Lu、In及びCrからなる群から選択される3価の金属を表す。また、Bは、Nb、Ta及びSbからなる群から選択される5価の金属、またはW及びTeからなる群から選択される6価の金属を表す。また、

$$a + b + c = 1,$$

$$0.35 \leq a \leq 0.55, \quad 0.25 \leq b \leq 0.55,$$

$$0.1 \leq c \leq 0.40, \quad 0 \leq e \leq 0.30, \quad 0 \leq f \leq$$

$$0.15$$

$$g = f = 0.5, \quad n = 0$$

であるが、Aが3価の金属であり、かつBが6価の金属でなく、また、Aが2価の金属であり、かつBが5価の金属である場合、gは1/3であり、hは2/3である。また、AはMg、BがNbの場合に限り、nは1を表す。

【0028】三成分系のより好ましい具体例としては、マグネシウムニオブ酸鉛、すなわち、AがMgであり、BがNbであり、gが1/3、hが2/3であるものが挙げられる。

【0029】さらに、これら二成分系PZT及び三成分系PZTのいずれであっても、その圧電特性を改善するために、微量のBa, Sr, La, Nd, Nb, Ta, Sb, Bi, W, Mo及びCa等が添加されてもよい。とりわけ、三成分系では0.1モル%以下のSr, Baの添加が圧電特性の改善に一層好ましい。また、三成分系では、0.10モル%以下のMn, Niの添加が、その焼結性を改善するので好ましい。

【0030】その他、圧電体膜7の具体例として例えば、 $Pb(Zn, Nb)O_3$ と $PbTiO_3$ の固溶体(PMN-PT)、 $Pb(Mg, Nb)O_3$ と $PbTiO_3$ の固溶体(PZN-PT)、チタン酸バリウム($BaTiO_3$)、チタン酸ストロンチウムバリウム($Sr_xBa_{1-x}TiO_3$)等がある。

【0031】次に、図3乃至図5を参照して圧電体素子の製造工程をインクジェット式記録ヘッドの製造工程と併せて説明する。

(実施例1) 図3(A)に示すように、直径100mm、厚さ220 μ mを有する面方位(110)のシリコン単結晶基板から成る加圧室基板1上に下地層5としてセリア(CeO_2)を電子線蒸着法により0.5 μ mの厚さにエピタキシャル成長させて成膜した。続いて下部電極6となる白金を下地層2上にエピタキシャル成長させて100nm程度の厚みに成膜した後、同図(B)に示すように、強誘電体材料を構成する有機金属原料を気化した原料ガスと酸素含有ガス、キャリアガス等の供給量を適宜調整しながら、圧電体膜7をCVD法によりエピタキシャル成長させて1 μ m程度の厚みに成膜した。

【0032】一般にバルクのPZTの場合、室温付近の結晶系はX線回折測定による結晶相同定の結果、ペロブスカイト構造におけるBサイトの構成元素比、即ち、 Zr/Ti のモル比が0/1以上で0.53/0.47未満の範囲にあるときは正方晶系を構成し、0.53/0.47を超えて0.90/0.10以下の範囲にあるときは菱面体晶系を構成し、 Zr/Ti のモル比が0.53/0.47近傍においては正方晶/菱面体晶の結晶相境界、即ち、MPBが存在することが結晶学的に判明している。そこで、本実施例では Zr/Ti のモル比を0.56/0.44とし、圧電体膜7をMPB近傍の結晶構造とした。下地層5及び下部電極6は(110)面方位に優先配向しているため、下部電極6上にエピタキシャル成長した圧電体膜7も(110)面方位に優先配向している。

【0033】さらに、同図(C)に示すように、圧電体膜7上に上部電極8として白金を100nmの膜厚にDCスパッタ法で成膜した。以上の工程を経て上部電極8、圧電体膜7及び下部電極6から成る圧電体素子9が得られる。

【0034】当該圧電体素子9をインク吐出駆動源とするインクジェット式記録ヘッドを製造する場合にはさら

に以下の製造工程を実行する。

【0035】上部電極8上にレジストをスピンコートし、加圧室が形成されるべき位置に合わせて露光・現像してパターンニングする。残ったレジストをマスクとして上部電極8、圧電体膜7及び下部電極6をエッチングし、加圧室が形成されるべき位置に対応して圧電体素子9を分離した(同図(D))。下地層5は加圧室を加圧するための振動板として機能する。続いて、加圧室が形成されるべき位置に合わせてエッチングマスクを施し、平行平板型反応性イオンエッチング等の活性気体を用いたドライエッチングにより、予め定められた深さまで加圧室基板1をエッチングし、加圧室10を形成した(同図(E))。エッチングされずに残った部分は側壁11となる。ドライエッチングの他に、例えば80℃に保温された濃度10%の水酸化カリウム水溶液を用いて加圧室基板1を異方性ウエットエッチングすることもできる。この場合には異方性ウエットエッチングにより容易に加圧室10の高密度配列を形成できる。

【0036】最後に、同図(F)に示すように、樹脂等を用いてノズルプレート2を加圧室基板1に接合した。ノズル21はリソグラフィ法、レーザ加工、FIB加工、放電加工等を利用してノズルプレート2の所定位置に開口することで形成することができる。ノズルプレート2を加圧室基板1に接合する際には、各ノズル21が加圧室10の各々の空間に対応して配置されるよう位置合せする。ノズルプレート2を接合した加圧室基板1を基体3に取り付ければ、インクジェット式記録ヘッドが完成する。

【0037】本実施例によれば、エピタキシャル成長により圧電体膜7は(110)面方位に強く配向し、且つMPB近傍の結晶構造を有しているため、圧電体素子9をアクチュエータとして使用する場合にドメインの回転を伴わずに駆動することができる。従って、高速駆動に適した圧電体素子9を製造することができる。

【0038】尚、上記の例では下地層5としてセリアを成膜したが、これに替えてセリア/セリアジルコニア($CeO_2/CeZrO_2$)を成膜してもよい。また、加圧室基板1として(110)面のシリコン単結晶基板を用いたが、この他に(110)面の単結晶チタン酸ストロンチウム基板($SrTiO_3$:STO)、(110)面の単結晶酸化マグネシウム基板(MgO)を用いても良い。

【0039】また、これらの単結晶基板と下部電極との間に任意の振動板膜(例えば、エピタキシャル成長した絶縁膜)を介在させてもよい。また、下部電極はエピタキシャル成長できる導電性材料であれば特に限定されるものではなく、白金の他にイリジウムから成る単層、イリジウム層/白金層、白金層/イリジウム層、イリジウム層/白金層/イリジウム層の積層構造としてもよい。(実施例2) 図4(A)に示すように、シリコン単結晶

基板から成る加圧室基板1上に熱酸化法により二酸化珪素膜を1 μ mの厚みに成膜するとともに、ジルコニウムをターゲットとし、酸素ガスの導入による反応性スパッタリング法で酸化ジルコニウム膜(ZrO_2)を400nm程度に成膜した。これら二酸化珪素膜と酸化ジルコニウム膜で振動板膜51が構成される。

【0040】続いて、振動板膜51上に下部電極52を成膜した(同図(B))。下部電極52はイリジウムやチタン、白金等の複数の薄膜の積層構造を有しており、次工程で成膜する圧電体膜54の|110|優先配向度を調整するために適宜その構成が決定される。さらに下部電極52上にPZTの種層となるチタン層53を成膜し(同図(C))、ゾル・ゲル法で圧電体膜54を成膜した(同図(D))。

【0041】本実施例では圧電体膜54の組成を $Pb(Zr_{0.56}Ti_{0.44})O_3$ とし、ジルコン酸鉛とチタン酸鉛のモル混合比が56:44となる2成分系のPZTとした。かかる圧電体膜54の結晶はMPB近傍にある。圧電体膜54を成膜するために、上記PZTを構成する金属成分の水酸化物の水和錯体、即ち、ゾルを調整した。このゾルを調整するため、2-n-ブトキシエタノールを主溶媒として、これにチタニウムテトライソプロポキシド、テトラ-n-プロポキシジルコニウムを混合し、室温下で20分間攪拌した。次いで、ジエタノールアミンを加えて室温で更に20分間攪拌し、更に酢酸鉛を加え、80℃に加熱した。加熱した状態で20分間攪拌し、その後、室温になるまで自然冷却した。

【0042】このようにして得られたゾルをチタン層53上に塗布するためにスピコートした。このとき、膜厚を均一にするために最初は500rpmで30秒間、次に1500rpmで30秒間、最後に500rpmで10秒間、スピコティングした。この工程でPZTを構成する各金属原子は有機金属錯体として分散している。ゾルをチタン層53上に塗布した後、180℃で30分間乾燥させ、ホットプレートを用いて空気中において330℃で10分間脱脂した。スピコートから脱脂までの工程を2回繰り返す。その後、環状炉にて酸素雰囲気中700℃で30分間結晶化熱処理を行った。この工程をさらに7回繰り返すことで合計14層から成る膜厚1.6 μ mの圧電体膜54を成膜した。

【0043】このとき、チタン層53の膜厚及び下部電極52の構成をそれぞれ適宜に調整することで、圧電体膜54の|110|優先配向度を調整することができる。例えば、チタン層53の膜厚を5nm~15nmに設定し、下部電極52をIr(膜厚20nm)/Pt(膜厚60nm)/Ir(膜厚20nm)/Ti(膜厚20nm)にすると、圧電体膜54の|110|優先配向度は30%程度になり、チタン層53の膜厚を30nmに設定し、下部電極52の構成をIr(膜厚200nm~300nm)/Ti(膜厚20nm)にすると、圧

電体膜54の|110|優先配向度は60%程度になることが確認できた。尚、配向度とは、例えば、広角XRD法にて圧電体膜の面方位|XYZ|面の反射強度をI(XYZ)で表したときに、

$$I(XYZ) / \{I(100) + I(110) + I(111)\}$$

と表されるものとする。

【0044】最後に圧電体膜54上に白金をスパッタ法で成膜し、上部電極55を形成した(同図(E))。以上の工程を経て上部電極55、圧電体膜54、チタン層53及び下部電極52から成る圧電体素子56が得られる。圧電体素子56をインク吐出駆動源としてインクジェット式記録ヘッドを製造する場合には、実施例1で説明した図3(D)~同図(F)に示す工程に従って所望の加工処理を実行すればよい。

【0045】圧電体膜54の|110|優先配向度を変えたときの圧電定数 d_{31} を図5に示す。同図に示すように、|110|優先配向度が高くなる程、圧電特性が向上することが確認できる。圧電体膜54の|110|優先配向度が高くなる程、圧電体素子56をアクチュエータとして使用する際にドメインの回転を伴わなくなるため、高周波駆動に適した圧電体素子56を提供することができる。

(他の実施例) 本発明の強誘電体素子は上述した圧電体素子の他に、不揮発性强誘電体メモリ素子の電荷蓄積キャパシタとしても利用することができる。不揮発性强誘電体メモリ素子は強誘電体膜の分極の反転を利用して情報の読み出し/書き込みを行うため、MPB近傍の結晶構造を有し、且つ(110)優先配向をもつPZT系強誘電体薄膜を蓄積容量の容量絶縁膜として用いることで高周波の読み出し/書き込みに適した不揮発性强誘電体メモリ素子を提供することができる。また、かかる強誘電体膜を用いれば、従来よりも実効的に残留分極量を大きくできるため、メモリのサイズを小さくすることができ、不揮発性强誘電体メモリ素子の集積度を高めることができる。

【0046】また、本発明の強誘電体素子は上記の他に、フィルタ、遅延線、リードセクタ、音叉発振子、音叉時計、トランシーバ、圧電ピックアップ、圧電イヤホン、圧電マイクロフォン、SAWフィルタ、RFモジュレータ、共振子、遅延素子、マルチストリップカプラ、圧電加速度計、圧電スピーカ等に応用することができる。

【発明の効果】 本発明によれば、ドメインの回転を伴わずに高速動作可能な強誘電体素子を提供することができる。特に、本発明の強誘電体素子をインクジェット式記録ヘッドのインク吐出駆動源として用いることで高周波数特性に優れたインクジェット式記録ヘッドを提供することができる。

【0047】また、本発明によれば、高周波の読み出し

／書き込み可能な不揮発性強誘電体メモリ素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 インクジェットプリンタの構成図である。

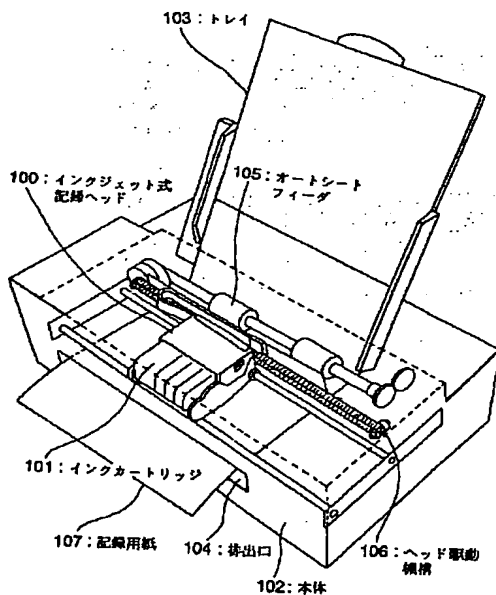
【図 2】 インクジェット式記録ヘッドの分解斜視図である。

【図 3】 インクジェット式記録ヘッドの製造工程断面図である。

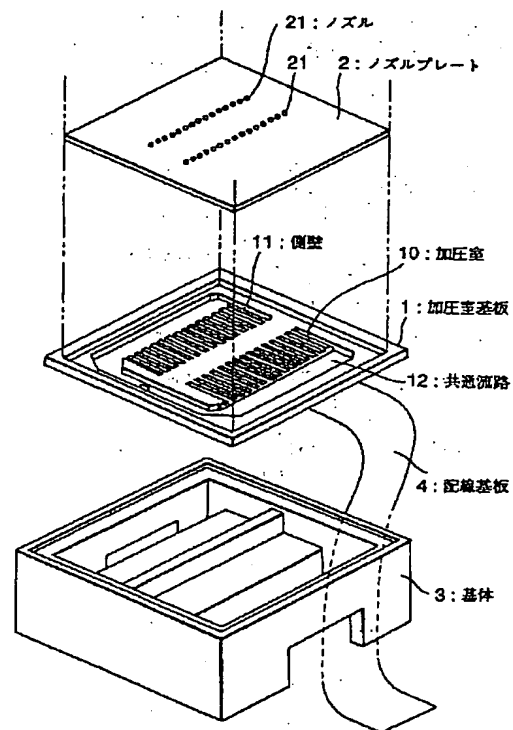
【図 4】 圧電体素子の製造工程断面図である。

【図 5】 圧電体膜の {110} 優先配向度に対する圧電定数 d_{31} のグラフである。

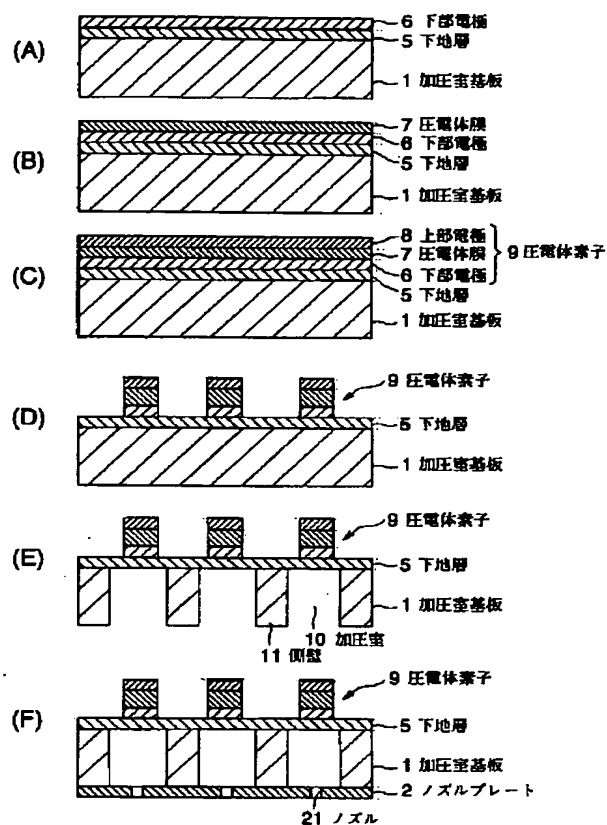
【図 1】



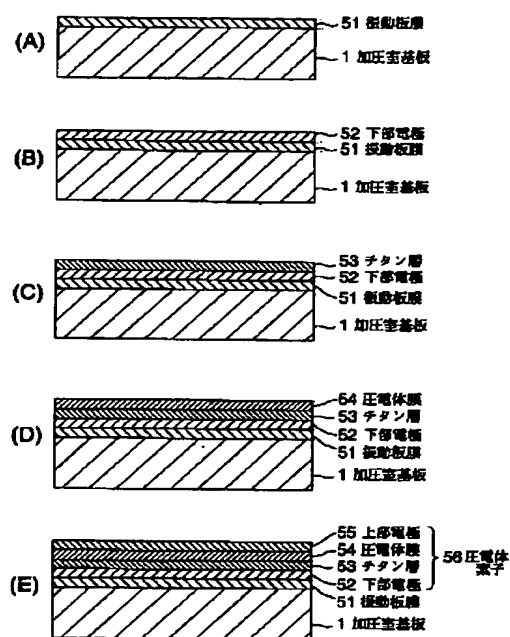
【図 2】



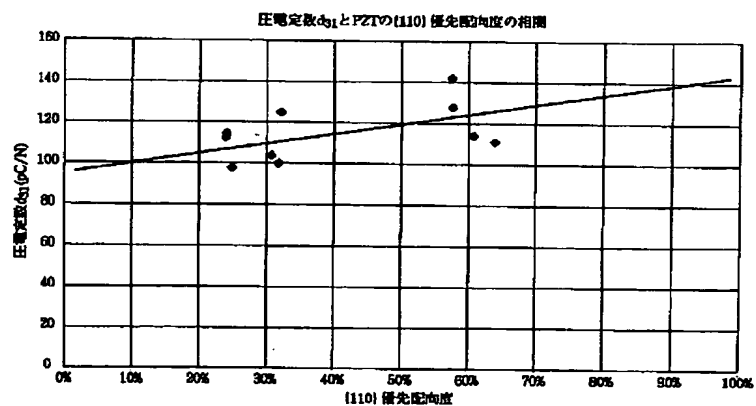
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷H 0 1 L 27/108
21/8242

識別記号

F I

H 0 1 L 27/10
41/08

テーマコード (参考)

6 5 1
C

41/09

(72)発明者 村井 正己

長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ
ーエブソン株式会社内

F ターム(参考) 2C057 AF02 AG14 AG16 AG44 AG52
AG55 AJ02 AN01 AP02 AP14
AP23 AP32 AP34 AP52 AP53
AP54 AP56 AP57 AQ02
4G031 AA11 AA12 AA32 BA09 CA01
CA02 GA19
4G077 AA03 AB02 BC43 DB08 ED06
HA11
5F083 FR01 HA10 JA13 JA15 PR25
5G303 AA10 AB20 BA03 CA01 CB25
CB35 CB39